

Estudo das Propriedades Mecânicas e Elétricas de Fibras de Curauá Modificada com Polianilina

Fernando G. de S. Junior, Paulo H. S. Picciani, Eli V. da Rocha
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ

Geiza E. de Oliveira
Departamento de Química, UFES

Resumo: Fibras naturais têm sido empregadas em diversos compósitos, principalmente na indústria automobilística. Dentre as diversas fibras naturais, a fibra de curauá é atraente por apresentar elevada propriedade mecânica associada a baixos valores de densidade. Neste trabalho a fibra de curauá é modificada quimicamente pelo recobrimento de uma camada condutora de polianilina, PANi. O material obtido foi caracterizado pelas técnicas espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e microscopia ótica. As técnicas de caracterização utilizadas demonstraram que a metodologia empregada foi eficiente para formar um recobrimento parcial, porém efetivo, uma vez que o recobrimento permitiu a formação de caminhos condutores ao longo de toda a fibra. As propriedades eletro-mecânicas das fibras também foram avaliadas e os compósitos apresentaram um grande potencial para a construção de sensores de pressão a baixos custos.

Palavras-chave: *Fibra de curauá, polianilina, condutividade elétrica, degradabilidade.*

Study on Mechanical and Electrical Properties of Curaua Fibers Modified with Polianiline

Abstract: Natural fibers have been employed as reinforcement filler in composite materials for the automobile industry. Among the natural fibers, the curauá fiber is promising due to its high mechanical resistance associated with low density values. In this work curauá fibers are chemically modified by a conducting polyaniline coating, with the aim of using this new conductive composite as pressure sensors. The composite material obtained was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG) and optical microscopy. The results demonstrated that the methodology adopted was efficient in forming a partial, but effective, coating of the fiber, thus leading to conducting paths along the whole fiber. The electro-mechanical properties of the fibers were also evaluated and the composites have potential for low cost pressure sensors. Furthermore, the modified fibers had good thermal stability and the partial coating allows the composite to be naturally degraded as an environmentally-friendly material.

Keywords: *Curaua fiber, polyaniline, electrical conductivity, degradability.*

Introdução

O aproveitamento dos recursos naturais é uma opção para alguns setores produtivos devido à possibilidade de substituição, total ou parcial, dos materiais sintéticos por outros ecologicamente amigáveis, também capazes de agregar valor ao produto final. Dentre os materiais que apresentam grande potencial para a aplicação industrial encontram-se as fibras vegetais. Muitas destas fibras já estão presentes na natureza em quantidades apropriadas para serem utilizadas pela indústria, enquanto outras apresentam fácil adaptação de cultivo visando o aumento da produção. O curauá (*Ananás erectivo*) é uma planta nativa da floresta amazônica e integrante da família do abacaxi^[1], sua fibra é um material atrativo do ponto de vista econômico e tecnológico devido às facilidades de obtenção, à baixa densidade e elevada resistência mecânica. As fibras do curauá tem sido amplamente usadas pela indústria automobilística como reforço em materiais plásticos na tentativa de substituir da fibra de vidro, e também na utilização em forros internos de alguns modelos de veículos^[1,2].

O estudo de compósitos de fibras celulósicas e polímeros condutores^[3,4], como a polianilina^[5-7], vem sendo desenvolvido com o objetivo de aliar as propriedades mecânicas da celulose com as propriedades de condução elétrica dos polímeros condutores intrínsecos. Em um caso específico, de autoria do nosso grupo^[8], as fibras de curauá foram modificadas segundo uma única condição de polimerização. Os materiais resultantes foram testados por diversas técnicas. Entre as usadas, merecem destaque o espalhamento de raios X a baixo ângulo e a microscopia de força atômica. Estas últimas provaram a formação de superaglomerados nanométricos

de polianilina de tamanho médio igual a (50 ± 20) nm sobre a superfície da fibra vegetal. Além disso, a sensibilidade a compressão das fibras modificadas e não modificadas foi testada. Este teste foi feito sob condições estáticas de carregamento e mostrou que as fibras modificadas apresentaram uma sensibilidade a compressão máxima igual a $(2795 \pm 51) \%$ /MPa, quando comprimidas com uma pressão igual a 7,2 MPa. Valores superiores de pressão causaram uma queda acentuada da sensibilidade, possivelmente relacionada com a compactação do material além do seu limite elástico. Este trabalho^[8] foi o início de uma linha de pesquisa relacionada com a modificação de fibras vegetais com polianilina, a qual busca a aplicação destas fibras modificadas em sensores de pressão e de temperatura^[3,4], úteis em dispositivos de reconhecimento biométrico. Com o intuito de ampliar a nossa contribuição para o tema, no presente trabalho estudamos a modificação das fibras de curauá com polianilina partindo de uma outra estratégia. Para esta nova abordagem, foram empregadas técnicas de planejamento experimental. Os resultados obtidos permitiram analisar os efeitos da concentração de persulfato de amônio e de anilina sobre a condutividade das fibras de curauá modificadas com polianilina. Além disso, entre os materiais obtidos, os que apresentaram os maiores e os menores valores de resistividade elétrica foram submetidos a um ensaio eletromecânico. Diferentemente do reportado no trabalho anterior^[8], aqui foi usado um sistema de compressão dinâmico, o que permitiu realizar ensaios cíclicos de compressão nas amostras selecionadas. Estes ensaios geraram curvas contínuas de variação de condutividade em função da pressão aplicada que, por sua vez, permitiram acompanhar o

decaimento da variação de sensibilidade ao longo dos ciclos. Essa informação foi de grande importância para a construção de um modelo empírico, capaz de fornecer uma estimativa inédita da vida útil destes materiais. Complementando este estudo, as fibras não modificadas e modificadas foram estudadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia ótica (MO) e por análise termogravimétrica.

Experimental

Materiais

Fibras de curauá foram gentilmente doadas pela Amazon Paper Ltda e foram utilizadas como recebidas. Ácido sulfúrico, anilina (Ani), ambos procedentes da VETEC Química Fina, foram usados como recebido. Persulfato de amônio (APS), Quimibrás Indústrias Químicas S/A também usado como recebido.

Preparo da fibra

As fibras foram desembaraçadas e picotadas em tamanho de 10 cm de comprimento. Após pesadas, as amostras foram submetidas à secagem sob vácuo dinâmico por 24 horas.

Modificação por polimerização

As fibras de curauá secas foram pesadas e colocadas em um béquer de 200 mL, contendo 100 mL de solução de H₂SO₄ (1 M), onde permaneceu sob agitação magnética por 5 horas. A seguir foram introduzidas quantidades calculadas segundo um planejamento experimental de anilina e oxidante conforme apresentado na Tabela 1. Neste planejamento, os níveis inferiores de anilina e de persulfato de amônio (APS) correspondem a $5,23 \times 10^{-3}$ e $4,94 \times 10^{-3}$ moles, respectivamente. Já os níveis superiores de anilina e de APS correspondem a $6,97 \times 10^{-3}$ e $8,23 \times 10^{-3}$ moles, respectivamente.

Em todos os experimentos, a anilina foi adicionada sobre a solução ácida e o sal resultante permaneceu sob agitação por cerca de 8 minutos. Decorrido este período o persulfato de amônio foi adicionado gota a gota. As soluções contendo a fibra, permaneceram sob agitação até o dia seguinte, perfazendo um total de 24 horas de tratamento. Em seguida os materiais foram filtrados e lavados para remoção completa do ácido excedente. Todas as amostras foram preparadas em duplicata.

Caracterização

A condutividade elétrica das fibras foi avaliada usando a técnica dos dois eletrodos, entre os quais uma quantidade conhecida de fibra modificada era imobilizada com o auxílio de uma luva de teflon. Os testes foram feitos utilizando um multímetro de bancada ICEL Manaus MD – 6700. Nas análises de de espectroscopia no infravermelho, as amostras foram acondicionadas dentro de um dessecador e em seguida analisadas em equipamento EXCALIBUR MD 3100 / VARIAN, com acessório de reflexão total atenuada

Tabela 1. Condições de modificação das fibras.

| Condição | Anilina | | APS | | Razão molar Ani/ APS |
|----------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|----------------------|
| | Quantidade (mol) | Nível | Quantidade (mol) | Nível | |
| 1 | $5,23 \times 10^{-3}$ | -1 | $4,94 \times 10^{-3}$ | -1 | 1,06 |
| 2 | $5,23 \times 10^{-3}$ | -1 | $8,23 \times 10^{-3}$ | 1 | 0,64 |
| 3 | $6,97 \times 10^{-3}$ | 1 | $4,94 \times 10^{-3}$ | -1 | 1,41 |
| 4 | $6,97 \times 10^{-3}$ | 1 | $8,23 \times 10^{-3}$ | 1 | 0,85 |

(ATR) equipado com cristal de seleneto de zinco. O equipamento foi configurado para realizar 100 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹. A Análise termogravimétrica foi feita utilizando um equipamento da TA Instruments modelo Q 500, com varredura de 25 a 700 °C sob atmosfera de nitrogênio (vazão de 50 mL/min) a uma taxa de 10,0 °C/min.

Os testes de sensibilidade à compressão foram realizados com o auxílio de uma máquina de ensaios universal (EMIC linha LD) acoplada a um multímetro (ICEL MD – 6700) e um computador para o registro, sincronização e tratamento dos dados. Para cada ensaio foram inseridos aproximadamente 0,1 g de fibras entre os eletrodos ligados ao multímetro. Os eletrodos foram posicionados entre os pratos da máquina de ensaios e o conjunto foi submetido a um ensaio cíclico de compressão, composto por dez ciclos de compressão e expansão. A força máxima aplicada sobre a amostra foi igual a 2 kN com velocidade de ensaio igual a 2 mm/s. Todos os ensaios foram feitos em duplicata. O tratamento dos dados coletados foi feito com o auxílio de um programa de computador, escrito por nosso grupo, o qual permite a sincronização dos valores de pressão com os valores de condutividade^[9]. A sensibilidade à compressão, $S_{comp}\%_{máx}$, é definida pela variação percentual da condutividade em função da variação da pressão aplicada (Equação 1).

$$S_{comp} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta P} \quad (1)$$

Onde $\Delta\sigma$ representa a variação percentual da condutividade e ΔP é a variação da pressão.

A determinação da variação percentual da condutividade vem da aplicação direta da Equação 2. O valor da resistência inicial (R_0) é proveniente da leitura fornecida pelo multímetro quando a força aplicada é igual a 10 N.

$$\Delta\sigma = \frac{100 \times (R^{-1} - R_0^{-1})}{R_0^{-1}} \quad (2)$$

Na Equação 2, $\Delta\sigma$ é a variação percentual da condutividade e R é uma dada resistência e R_0 é a resistência inicial (@ 10N).

Resultados e Discussão

De um ponto de vista qualitativo, a modificação da superfície da fibra natural pela PAni.H₂SO₄ foi favorecida pelo controle metódico do processo, o qual deve ser feito sob uma baixa intensidade de agitação, favorecendo um menor turbilhamento da solução e então, possibilitar uma maior incorporação da PAni.H₂SO₄ sobre a fibra. Além disso, a cuidadosa remoção da solução ácida por lavagem evita o desprendimento de parte do polímero, garantindo um melhor recobrimento da superfície da fibra.

As Figuras 1 e 2 são imagens obtidas pela microscopia ótica e demonstram as diferenças visuais entre a fibra de curauá *in natura* e a modificada.

O material não modificado (Figura 1) apresentou coloração amarela clara característica da fibra de curauá. Já a fibra modificada apresenta uma coloração esverdeada, peculiar da PAni.H₂SO₄. Além disso, na escala analisada, foi possível observar um recobrimento contínuo e não uniforme da polianilina sobre a superfície da fibra. Esse resultado é um forte indício de que o processo de modificação foi bem sucedido e de que o material, devido a formação de caminhos condutores contínuos ao longo da fibra, apresentará condutividade elétrica significativa. Através de simples análise gravimétrica, foi possível determinar a quantidade aproximada de polianilina que recobre as fibras de curauá através do processo proposto. Os resultados mostram que uma quantidade relativamente pequena de polianilina, da ordem de $(6 \pm 1) \%$ é suficiente para provocar a mudança de coloração apresentada na Figura 2.

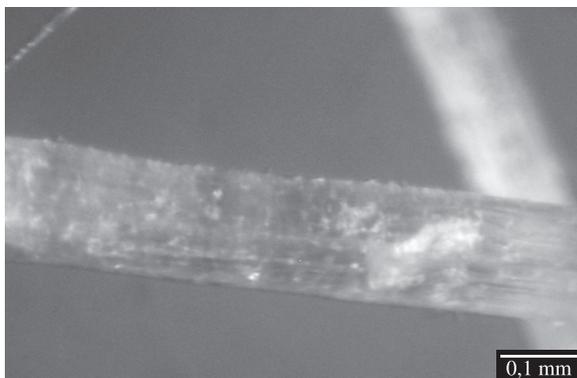


Figura 1. Fotomicrografia de fibras de curauá *in natura*.

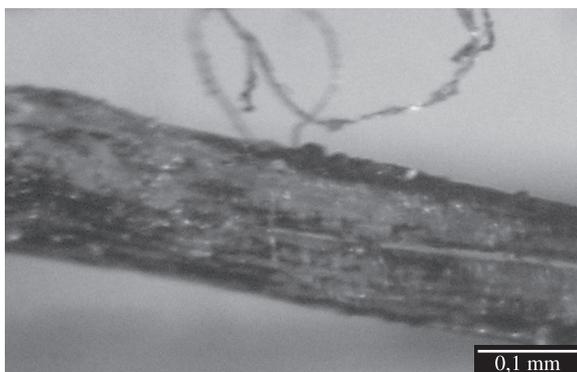


Figura 2. Fotomicrografia de fibras de curauá modificadas com PANi.

Os resultados morfológicos estão possivelmente relacionados à quantidade de polímero necessária para a modificação das fibras. Por sua vez, como discutido anteriormente, a quantidade de polímero necessária para modificação está diretamente relacionada com o enfoque ambiental, já que maiores quantidades de polianilina levarão a recobrimentos de maior uniformidade, os quais podem tornar mais difíceis os processos de degradação do material.

Os espectros no infravermelho da fibra de curauá pura e das fibras modificadas são apresentados na Figura 3.

O espectro (a) das fibras de curauá não modificadas, apresenta uma banda larga na região de 3300 cm^{-1} , relativa à deformação axial do grupo OH envolvidos em ligações de hidrogênio. O dublete ao redor de 2920 e 2850 cm^{-1} corresponde à deformação axial da ligação C-H. A banda característica em 1740 cm^{-1} está relacionada com a deformação axial do grupo C=O ácido, enquanto que a banda característica próxima de 1630 cm^{-1} está relacionada com a ligação C=O do aldeído conjugada com a ligação C=C. A banda na região de 1430 cm^{-1} corresponde a deformação axial da ligação C-C do anel aromático (vibração do esqueleto do anel), embora também possa estar relacionada com a deformação angular no plano do anel da ligação O-H, como indicado pela presença de uma banda em 1315 cm^{-1} . A deformação axial da ligação C-H pode ser observada em 1370 cm^{-1} e a banda característica próxima de 1245 cm^{-1} corresponde a deformação axial da ligação C=O aromática. A banda ao redor de 1200 cm^{-1} corresponde a deformação axial assimétrica C-O-C enquanto que a deformação axial simétrica aparece em 1100 cm^{-1} e 1305 cm^{-1} . Bandas características próximas de 900 e 650 cm^{-1} correspondem à deformação angular dos hidrogênios do anel aromático da lignina presente nas fibras de curauá^[8].

A comparação entre os espectros de FTIR da fibra de curauá antes e após o ataque com H_2SO_4 mostra que a banda característica próxima de 1250 cm^{-1} diminuiu de intensidade, indicando que o H_2SO_4 reage com as ligações C=O presentes no anel aromático

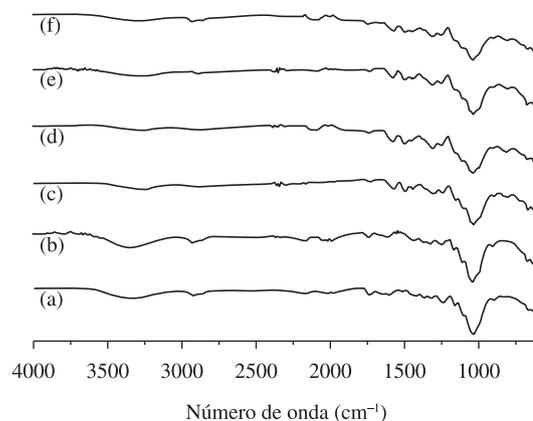


Figura 3. FTIR da fibra de curauá (a), fibra de curauá tratada com H_2SO_4 (b), e das fibras modificadas seguindo as condições 1 (c), 2 (d), 3 (e) e 4 (f) da Tabela 1.

da lignina. As bandas características da ligação S=O aparecem na região de 1070 a 1030 cm^{-1} . A fibra de curauá já apresentava uma banda forte nesta região de absorção e nenhuma mudança significativa pôde ser observada nesta faixa, indicando que a fibra tratada com H_2SO_4 não deve conter quantidades significativas de enxofre ligado a ela^[8].

A comparação dos espectros de FTIR das fibras recobertas de PANi e sem recobrimento mostrou o aparecimento de duas bandas características da PANi na região de 1500 e 1600 cm^{-1} referentes as unidades benzenóides e quinóides do polímero. Além disso, a equivalência entre as áreas destas bandas indica que a PANi está no estado de oxidação esmeraldina, a forma mais condutora do polímero^[10]. Além disso, nas razões molares de Ani / APS menores do que 1 há o surgimento de uma banda ao redor de 2100 cm^{-1} que não foi encontrada nos espectros das fibras recobertas com PANi em razões molares maiores do que 1. Isso se deve à formação de sais de amins primárias nas razões de Ani / APS menores (mais APS) que não acontece em razões maiores^[11].

Os resultados de resistividade volumétrica obtidos são mostrados na Tabela 2. Para efeito de comparação, a fibra não modificada apresenta resistividade da ordem de $10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$.

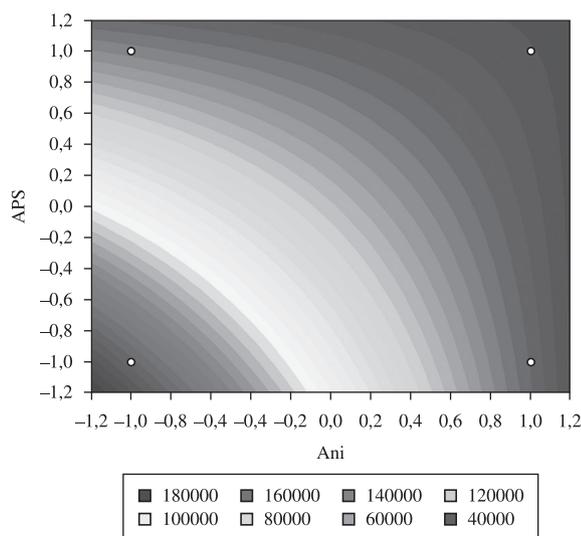
Na Tabela 3 e na Figura 4 são apresentados os efeitos da concentração de anilina e de oxidante (APS) sobre a resistividade das fibras modificadas. A superfície de resposta modelada e apresentada na Figura 4 possui uma correlação de $0,99381$ com os dados experimentais e é um instrumento útil para facilitar a interpretação dos resultados de resistividade. Assim, os resultados da Tabela 3 e da Figura 4, mostram que o aumento da concentração de anilina e de APS provocam isoladamente uma redução da resistividade de magnitude semelhante. Por outro lado, há uma sinergia entre a anilina e o APS, responsável pelo aumento da propriedade em questão. Esses resultados são considerados significativos pois, normalmente, o aumento da concentração do oxidante causa um aumento da resistividade da polianilina^[11], o que foi observado considerando a sinergia 1 por 2 (Tabela 3), mas não foi observado nos fatores principais. Todas essas observações são estatisticamente válidas e apresentaram um grau de confiança (p) muito inferiores ao limite imposto, igual a $0,005$. Assim, a causa do fenômeno da diminuição da resistividade com o aumento da concentração de anilina e de APS parece ser relacionada com o caráter antioxidante da lignina presente nas fibras^[12], levando a necessidade de maiores quantidades de oxidante para a formação de polianilina de menor resistividade. Além disso, este conjunto de resultados permite, em comparação com estudos anteriores, prever as propriedades elétricas

Tabela 2. Resistividade da fibra modificada em função do método de preparo.

| Método | Rv ($\Omega \cdot \text{cm}$) |
|--------|---------------------------------|
| 1 | $(1,58 \pm 0,01) \times 10^5$ |
| 2 | $(5 \pm 1) \times 10^4$ |
| 3 | $(3,94 \pm 0,01) \times 10^4$ |
| 4 | $(2,83 \pm 0,04) \times 10^4$ |

Tabela 3. Efeitos estimados da concentração de anilina e de APS sobre a resistividade.

| Média | Efeito | Erro padrão | p |
|---------|--------|-------------|-------|
| | 68925 | 1450,58 | 1E-06 |
| (1) Ani | -70150 | 2901,15 | 3E-06 |
| (2) APS | -59550 | 2901,15 | 1E-06 |
| 1 por 2 | 48450 | 2901,15 | 5E-06 |


Figura 4. Superfície de resposta da resistividade (em $\Omega \cdot \text{cm}$) em função da concentração de anilina e de APS.

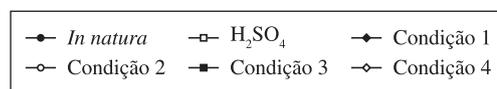
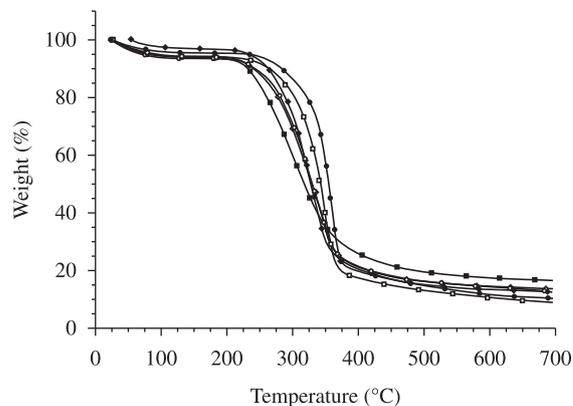
dos materiais modificados. Essa capacidade de previsão permite engenheirar materiais capazes de atender necessidades específicas de aplicação, consistindo em uma grande vantagem do ponto de vista da Engenharia de Materiais.

A Figura 5 apresenta as curvas termogravimétricas das fibras e curauá sem tratamento algum, após o tratamento com H_2SO_4 e após a modificação com a $\text{PAni.H}_2\text{SO}_4$. Inicialmente para as fibras *in natura* três diferentes estágios de decomposição podem ser percebidos; o primeiro, em torno de 80°C , com uma perda de massa de aproximadamente 4,5 % referente à perda de umidade das fibras. A perda máxima de massa ocorreu entre 300 e 400°C e pode ser atribuída à decomposição da hemicelulose e das ligações glicosídicas β -(1-4) da celulose^[13]. A terceira perda, acima de 400°C está relacionada à degradação final do material ligno-celulósico^[14,15]. Os principais parâmetros de degradação térmica das fibras estudadas são listados na Tabela 4. De acordo com os valores listados pode ser observado que, tanto o tratamento ácido das fibras quanto a modificação das fibras com $\text{PAni.H}_2\text{SO}_4$, levam a um abaixamento na temperatura da decomposição principal das fibras. Isso possivelmente, deve-se a hidrólise ácida de parte do material lignocelulósico durante a polimerização da anilina.

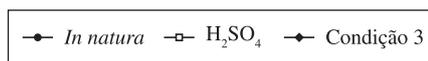
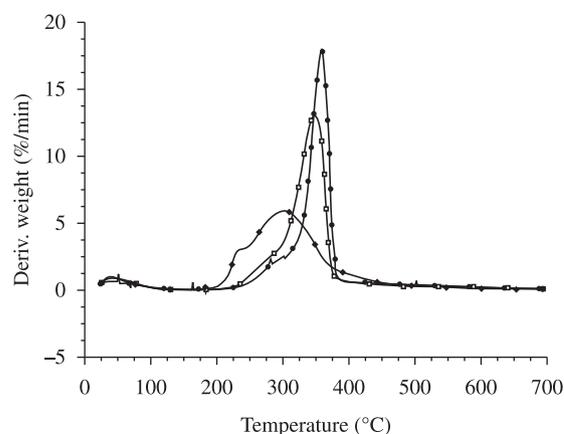
O tratamento $\text{PAni.H}_2\text{SO}_4$ na condição 3 é aquele que levou a uma maior diminuição da temperatura de degradação do composto, indicando que a modificação da estrutura lignocelulósica foi promovida em maior extensão. A Figura 5a apresenta as curvas de

Tabela 4. Temperaturas de degradação características das fibras de curauá obtidas por análise termogravimétrica.

| Método | Eventos térmicos | | |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| | On set ($^\circ\text{C}$) | Máximo ($^\circ\text{C}$) | Perda total a 700°C (%) |
| <i>In natura</i> | 258 | 359 | 89,8 |
| H_2SO_4 | 249 | 348 | 91,3 |
| 1 | 280 | 328 | 87,6 |
| 2 | 274 | 332 | 87,5 |
| 3 | 217 | 302 | 83,7 |
| 4 | 272 | 341 | 86,6 |



(a)



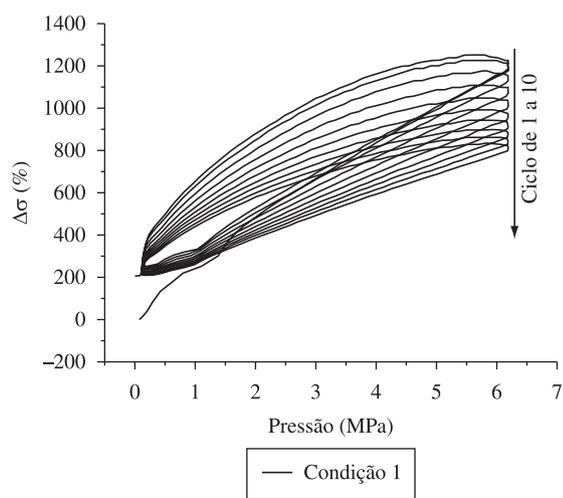
(b)

Figura 5. Curvas de TG para as fibras de curauá *in natura* (a), tratada com ácido sulfúrico e com $\text{PAni.H}_2\text{SO}_4$. Curvas de DTG para as fibras de curauá *in natura*, tratada com ácido sulfúrico e na condição 3 (b).

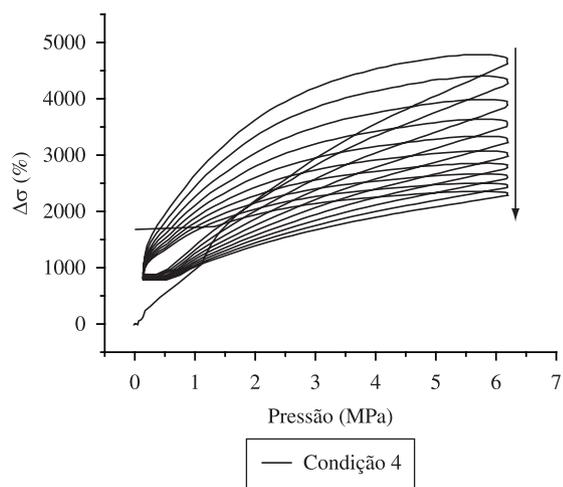
TG das fibras estudadas enquanto a Figura 5b evidencia através das curvas de DTG, que as fibras submetidas ao tratamento da condição 3 iniciou o processo de degradação térmica da estrutura lignocelulósica em menores temperaturas que as fibras *in natura* e tratadas apenas com H_2SO_4 , porém em taxa de degradação uma expressivamente menor. Este efeito, possivelmente, deve-se à presença de camadas de polianilina depositadas na superfície das fibras^[16].

A Figura 6 compara a resposta da condutividade elétrica em função da pressão aplicada das fibras de curauá modificadas de acordo com as condições experimentais 1 e 4, condições estas que apresentaram, respectivamente os menores e os maiores valores de resistividade.

A aplicação de pressão sobre as fibras provocou, em ambos os casos, um significativo aumento da condutividade do material, maior que 1000%. Isto, possivelmente, se deve ao fato de o aumento da pressão sobre o corpo de prova resultando no aumento dos pontos de contato entre segmentos condutores das fibras e, portanto favorecendo a condução elétrica. Contudo, o processo de variação da condutividade ao longo dos semi-ciclos de compressão e expansão diminuiu ao longo do tempo e não é livre de histerese^[9]. Estas observações estão possivelmente associadas com a obtenção de um crescente grau de compactação do material, fruto da natureza não elástica do suporte (curauá), o que atrasa o processo de expansão. Por esta razão os gráficos de sensibilidade apresentam segmentos de resposta, referentes aos semi-ciclos de compressão e expansão, diferentes na sua trajetória (Figura 6). Esse resultado se mostra interessante para aplicações das fibras de curauá em sensores de pressão, uma vez que a presença dessa histerese permite determinar a natureza compressiva ou expansiva da sollicitação com facilidade.



(a)

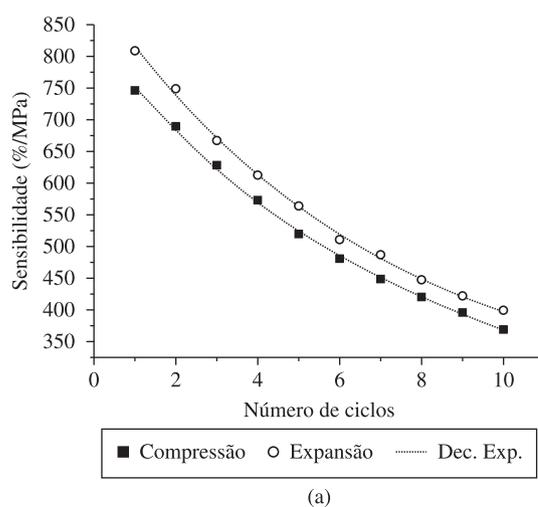


(b)

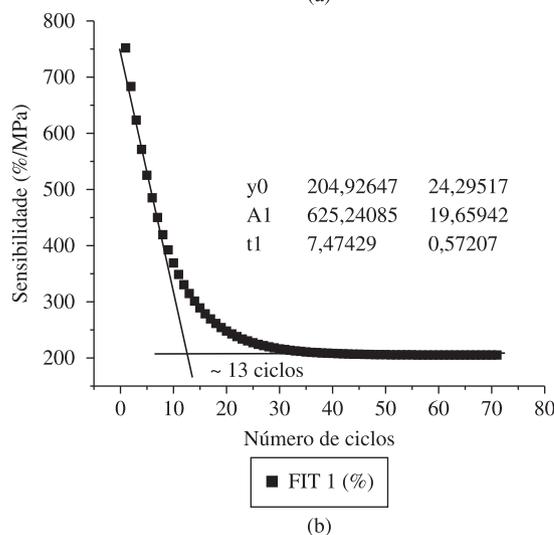
Figura 6. Resposta da condutividade elétrica das fibras tratadas com PANi. H₂SO₄ em função da pressão aplicada e a da quantidade de ciclos.

Embora todas as fibras modificadas apresentaram um comportamento semelhante, as respostas da sensibilidade à compressão das referidas amostras não são as mesmas. Entre os materiais preparados, as maiores variações de condutividade foram obtidas para as amostras com as maiores concentrações de anilina, preparadas conforme as condições 3 e 4 da Tabela 1. Desta forma, pode ser colocado que as amostras obtidas na condições experimentais 3 e 4 são estatisticamente equivalentes, apresentando um maior nível de variação da sensibilidade à compressão, S_{compr} (%), conforme apresentado na Tabela 5.

A partir das respostas de variação da condutividade elétrica apresentadas na Figura 6, deve-se também considerar os efeitos causados às fibras de curauá modificadas pela pressão aplicada durante os ensaios eletromecânicos. De acordo com os resultados obtidos na Figura 6, é possível visualizar um declínio considerável da variação da condutividade no decorrer da sequência de ciclos. A Figura 7 apresenta o comportamento dos valores de sensibilidade à compressão e expansão em função do número de ciclos de pressão da amostra produzida na condição 4. O perfil de decaimento exponencial da curva confirma o mencionado declínio contínuo da condutividade da fibra com o aumento do número de ciclos, possivelmente devido a uma sobrecarga mecânica imposta as fibras durante os ensaios, o que ocasionou a degradação do material. Degradação esta que se reflete nas respostas de condutividade elétrica.



(a)



(b)

Figura 7. Variação da sensibilidade das fibras de curauá recobertas com PANi na condição 4 (a). Extrapolação da curva de decaimento exponencial para a curva de compressão (b).

Tabela 5. Valores de sensibilidade à compressão das amostras de fibras de curauá modificadas com PANi.

| Amostra | S _{comp} % med ($\Delta\sigma/\Delta P$) | P _{comp} med (MPa) | S _{exp} % med ($\Delta\sigma/\Delta P$) | P _{exp} (MPa) Médio | Histerese média |
|------------|---|-----------------------------|--|------------------------------|-----------------|
| Condição 1 | 163,3 ± 24,87 | 6,1877 ± 0,01 | 174,7 ± 26,5 | 5,922 ± 0,08 | 254,1 ± 61,6 |
| Condição 2 | 121,1 ± 32,1 | 6,195 ± 0,01 | 131,3 ± 34,5 | 5,90 ± 0,12 | 170,4 ± 60,8 |
| Condição 3 | 527,1 ± 128,6 | 6,194 ± 0,01 | 573,6 ± 103,1 | 5,933 ± 0,04 | 701,2 ± 172,6 |
| Condição 4 | 530,3 ± 95,1 | 6,192 ± 0,01 | 566,8 ± 140,1 | 5,927 ± 0,04 | 690,9 ± 83,4 |

Os resultados de sensibilidade em função do número de ciclos permitiram obter, por meio de extrapolação matemática, o número máximo de ciclos ao longo dos quais o material apresenta uma resposta condutora capaz de ser medida. No caso particular da amostra preparada na condição 4, os resultados da extrapolação indicam que, mesmo sob condições severas de compressão impostas, o material apresenta elevada sensibilidade até o ciclo 13. Além deste número de ciclos, o material passa a responder com baixos valores de sensibilidade devido ao processo de degradação mecânica das fibras. Estes resultados indicam que as fibras de curauá modificadas com PANi, nas condições testadas, podem ser utilizadas em sensores que monitorem situações de desgaste cíclico de um sistema, permitindo, por exemplo, determinar as condições de manuseio do dispositivo ou mesmo se o dispositivo deve ser substituído.

Conclusões

O processo proposto de modificação química da superfície das fibras de curauá pela polianilina foi realizado com sucesso. Os espectros no infravermelho das fibras modificadas evidenciaram a interação química da polianilina com as fibras de curauá. As fibras de curauá modificadas apresentaram expressivo aumento nos valores de condutividade em relação às fibras não tratadas. Os resultados de análise térmica mostraram que o material apresenta boa estabilidade térmica na faixa de 25 até 300 °C, sem sofrer degradação significativa. A superfície de resposta da resistividade em função das quantidades de monômero e agente oxidante, demonstrou que há um efeito sinérgico entre a concentração de anilina e de persulfato de amônio que favorece o recobrimento da fibra. Os estudos morfológicos demonstraram que o recobrimento das fibras não foi total, porém é suficiente para formar caminhos condutores ao longo de toda a extensão da fibra. Os resultados obtidos neste trabalho revelam que fibras de curauá recobertas com polianilina apresentam grande potencial para construção de dispositivos sensores de pressão de baixos custos.

Agradecimentos

A FAPERJ, a CAPES e ao CNPq pelos recursos para a estruturação do Laboratório de Biopolímeros e Sensores do IMA / UFRJ. Os autores também agradecem a aluna Náthalie S. da Costa pelos ensaios de resistividade.

Referências Bibliográficas

- Trindade, W. G.; Hoareau, W.; Megiatto, J. D.; Razera, I. A. T.; Castellan, A. & Frollini, E. - *Biomacromolecules*, **6**, p.2485 (2005).
- Wuzella, G. & Kandelbauer, A. - *JEC Compos. Mag. – Biocomp.*, **37**, p.46 (2007).
- Rocha, E. V. - “*Modificação de fibras de curauá com nanopartículas poliméricas*”, Dissertação de Mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (2010).
- Paiva, L. O. - “*Modificação de fibras de coco com polianilina*”, Dissertação de Mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (2010).
- Souza Jr., F. G.; Michel, R. C. & Soares, B. G. - *Polym. Test.*, **24**, p.998 (2006).
- Souza Jr., F. G. & Soares, B. G. - *Polym. Test.*, **25**, p.512 (2006).
- Souza Jr., F. G.; Amorim, G. S.; Oliveira, M. G. & Silva, J. E. - *Synth. Met.*, **156**, p.91 (2006).
- Souza Jr., F. G.; Oliveira, G. E.; Soares, B. G.; Nele M.; Rodrigues, C. H. M. & Pinto, J. C. - *Macromol. Mater. Eng.*, **294**, p.484 (2009).
- Souza Jr., F. G.; Michel, R. C. & Soares, B. G. - *Polym. Test.*, **24**, p.998 (2005).
- Picciani, P. H. S.; Souza Jr., F. G.; Comerlato, N. M. & Soares, B. G. - *Synth. Met.*, **157**, p.1074 (2007).
- Österholm, J.-E.; Cao, Y.; Klavetter, F. & Smith, P. - *Polymer*, **35**, p.2902 (1994).
- Pouteau, C.; Dole, P.; Cathala, B.; Averous, L. & Boquillon, N. - *Polymer. Degrad. Stabil.*, **81**, p.9 (2003).
- Zhou, W.; Zhu, D.; Langdon, A.; Li, L.; Liao, S. & Tan, L. - *Biores. Technol.*, **100**, p.5366 (2009).
- García, A.; Toledano, A.; Serrano, L.; Egués, I.; González, M.; Marín, F. & Labidi, J. - *Separ. Purif. Tech.*, **68**, p.193 (2009).
- Mothé, C. G. & De Araújo, C. R. - *Polímeros*, **14**, p.274 (2004).
- Mo, Z.; Zhao, Z.; Chen, H.; Niu, G. & Shi, H. - *Carbohydr. Polymer.*, **75**, p.660 (2009).

Enviado: 09/12/09

Reenviado: 10/06/10

Aceito: 21/06/10

DOI: 10.1590/S0104-14282010005000058